

# METHOD AND SYSTEM FOR CLEANING SUBSTRATE WITH SUPERCRITICAL GAS

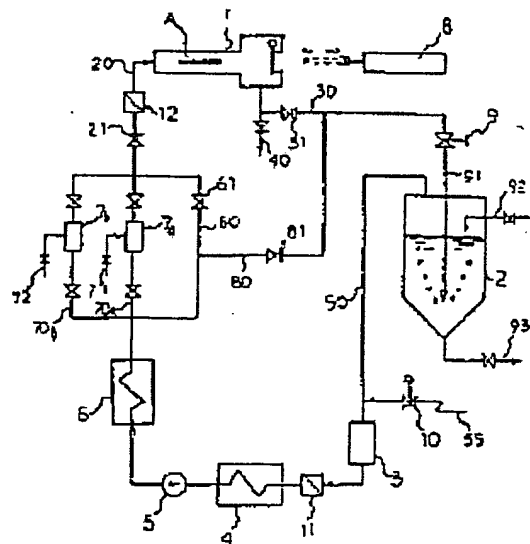
Patent number: JP4017333  
Publication date: 1992-01-22  
Inventor: OKOCHI ISAO; KUBOTA MASAYOSHI; MATSUZAKI HARUMI; FURUE TOSHIKI  
Applicant: HITACHI LTD; BABCOCK HITACHI KK  
Classification:  
- international: **H01L21/304; H01L21/02;** (IPC1-7): H01L21/304  
- european:  
Application number: JP19900118780 19900510  
Priority number(s): JP19900118780 19900510

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP4017333

**PURPOSE:** To obtain a method which enables cleaning of various contaminants deposited on and impregnated into a substrate with not only a mirror face but also grooves, holes, and porosity and comprises a means of loading and unloading substrates by automatic control into and out of a cleaning tank without touching with hands by using the cleaning tank equipped with an automatic operation mechanism which opens and closes the lid into the tank after release to atmosphere. **CONSTITUTION:** A substrate A is mounted in a cleaning tank 1 equipped with an automatic operation mechanism which opens and closes a lid 1 into the tank after sealing with gas pressure introduced into the tank and release to atmosphere, and the substrate A and a supercritical gas are brought into contact in the cleaning tank 1. The supercritical gas exhausted out of the cleaning tank 1 in contact with the substrate A is pressure-reduced to remove contamination components in the gas in contact with cleaning water in a separation tank 2 that separates the contamination components in the gas. Further, gas exhausted out of the separation tank 2 is demistured and then liquified: this liquified gas is raised in pressure and temperature up to a supercritical gaseous state and recirculated through a cleaning tank 1 or through a route 80 which bypasses the cleaning tank 1, so that the substrate A contacting the supercritical gas in the above-mentioned way is extracted by restoring the cleaning tank 1 to atmospheric pressure.



**Family list**

**1** family member for:

**JP4017333**

Derived from 1 application.

[Back to JP4017333](#)

**1 METHOD AND SYSTEM FOR CLEANING SUBSTRATE WITH  
SUPERCRITICAL GAS**

Publication info: **JP4017333 A** - 1992-01-22

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-17333

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月22日

H 01 L 21/304

3 4 1 D

8831-4M

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全10頁)

⑭ 発明の名称 基板の超臨界ガスによる洗浄方法及び洗浄システム

⑯ 特 願 平2-118780

⑰ 出 願 平2(1990)5月10日

⑱ 発 明 者 大 河 内 功 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 久 保 田 昌 良 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 松 崎 晴 美 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑲ 出 願 人 バブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

基板の超臨界ガスによる洗浄方法及び洗浄システム

## 2. 特許請求の範囲

1. (a)、蓋が槽内に導入されるガスの圧力により密封され、大気解放してから該槽内側に開閉制御される自動操作機構を備えた洗浄槽内に、基板を装着し、
- (b)、該洗浄槽内で該基板と超臨界ガスとを接触させ、
- (c)、基板と接触して洗浄槽から排出される該超臨界ガスを減圧し、ガス中の汚染成分を分離する分離槽内で洗浄水と接触させてガス中の汚染成分を除去し、
- (d)、該分離槽から排出するガスから水分を除去した後、液化し、その液化ガスを超臨界ガス状態に昇圧及び昇温し、該洗浄槽あるいは該洗浄槽を迂回する系路に再循環し、
- (e)、前記bによって、超臨界ガスと接触した

基板は、該洗浄槽を大気圧に戻して、基板を取出す、

ことを特徴とする基板の超臨界ガスによる洗浄方法。

2. 前記(b)の基板と超臨界ガスとの接触は、超臨界ガス中に第三成分あるいは水又は水蒸気を添加して行うことを特徴とする請求項1記載の基板の超臨界ガスによる洗浄方法。
3. 前記第三成分が、基板に付着・含浸する汚染物質を溶解し、且つ、該超臨界ガスと相互溶解性を有する有機溶媒、酸又はアルカリから選ばれたものであることを特徴とする請求項2記載の基板の超臨界ガスによる洗浄方法。
4. 前記(c)の分離槽内の洗浄水が、純水あるいは、該ガス中の汚染成分と反応するイオン注入水であることを特徴とする請求項1記載の基板の超臨界ガスによる洗浄方法。
5. 前記(d)の洗浄槽内に超臨界ガスを再循環する際に、超臨界ガスの圧力が所定の圧力になるまで、系路中に該ガスを新たに供給制御す

ることを特徴とする請求項1記載の基板の超臨界ガスによる洗浄方法。

6. (a)、槽内に導入されるガス又は別に外部から導入されるガスで密封され、大気開放してから自動開閉する機構を備えた内蓋を1個以上有する洗浄槽と
- (b)、該洗浄槽に、槽内の内蓋を自動開閉して基板を装脱着させる手段と、
- (c) 該洗浄槽内で、超臨界ガスと基板を接触させる手段と、
- (d)、該洗浄槽から排出される汚染成分を含むガスを、減圧して洗浄水と接触させる分離槽と、
- (e) 該分離槽から排出されるガスを乾燥する手段と、該乾燥したガスを液化し、超臨界ガス状態に昇圧及び昇温する手段と、
- (f) 得られた超臨界ガスを洗浄槽に供給するかあるいは該洗浄槽を迂回する再循環系路、とを有することを特徴とする基板の超臨界ガスによる洗浄システム。

7. 前記(c)の超臨界ガスには、第三成分あるいは水又は水蒸気を含有することを特徴とする請求項6記載の基板の超臨界ガスによる洗浄システム。

8. 前記(a)の洗浄槽を、再循環系路中に複数個配置することを特徴とする請求項6記載の基板の超臨界ガスによる洗浄システム。

9. 前記(f)の超臨界ガスを洗浄槽に再循環する系路に、超臨界ガス中に第三成分あるいは水又は水蒸気を添加する手段を有する注入槽を配置したことを特徴とする請求項7記載の基板の超臨界ガスによる洗浄システム。

10. 上記洗浄装置において、第三成分と接触する部材の内面を、超臨界ガス及び前記第三成分に腐食されない部材で被膜を形成したことを特徴とする請求項6～9のいずれか1項記載の基板の超臨界ガスによる洗浄システム。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体ウエハ等の基板の洗浄に係

り、特に、基板が微細な溝、穴あるいは多孔質から形成され、それに付着・含浸された汚染物質を除去するに好適な、自動制御された洗浄方法及び洗浄システムに関する。

#### 〔従来の技術〕

従来から基板の洗浄は、半導体、磁気ディスクの製造過程で多用され、種々改良されてきたことは周知の通りである。半導体製造においては、その集積度が年々増加し、微細化が進み、取扱う基板も大口径化が進んでいる。最近では、半導体ウエハに刻まれる回路パターンの線幅は数 $\mu\text{m}$ オーダーからサブミクロンへ、さらにそれ以下に微細化が進み、鏡面加工された表面は勿論のこと、線幅の溝、穴の内壁に至るまでクリーンに洗浄することが要求される。また、磁気ディスクは、焼結体（例えばアルミナ、SiC等）の基板であり、多孔質材となり、その内部を洗浄することも要求される。

一般に、基板洗浄は、その表面に付着した汚染物質、例えば、油脂、重金属、有機物、ある

いは、これらの無機及び有機質からなる微粒子等、様々であり、洗浄対象に応じた溶剤槽を順次に通過させ、洗い落す方法がとられる。例えば、油脂分を対象としては、有機溶液槽（トリクレン、アセトンなど）で、金属除去を対象としては、酸、アルカリ溶液槽（例えば、 $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HCl}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ の混液など）で、また、基板表面に発生する自然酸化膜に対しては、HF溶液槽で洗い、これらの薬液を超純水で洗い流して、最終段階でスピンドライなどで、半導体の性能や製造を阻害する水分を完全に除いて、それぞれの製造工程へと渡すことになる。すなわち、ウェット洗浄法と呼ばれるものが主力である。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

基板洗浄において、上記のように、鏡面は勿論のこと微細な加工過程における溝や穴の奥深くに付着する汚染物質あるいは、多孔質体の基板に含浸する汚染物質をクリーンにすることは、必須であり、サブミクロン領域を対象とする洗

浄にあっては、次に列記する問題点を生ずる。

- (1) 前記したウェット洗浄法にあっては、液の粘度大で、表面張力が作用して狭い溝や穴に侵入せず、また、多孔質体へも浸透しにくい致命的な欠陥により、到底、所望のクリーン度が得られない。
- (2) また、該基板が大口径化する程、鏡面は勿論のこと細部を洗浄できたと仮定しても、面積に比例して大量の溶剤を必要とする。
- (3) 特表昭59-502137号公報に記載された「超臨界ガスによる物品の浄化方法」においては、第一に、前記した種々様々な汚染物質を除去する方策はなく、第二に、例えば、基板をかゝる方法で洗浄したと仮定しても装置からの発塵は勿論のこと、循環するガスの汚染によって、半導体や磁気ディスク等の製造に要求される清浄度は到底えられない。また、第三に、高圧容器からの基板の取出しは、該容器のボルトを取りはずして行なわれ、自動化されていず、洗浄の歩留り低下の原因と

なりかねない。

- (4) 該容器を、文献：化学工学 vol 52, No. 7 (1988-7)、504頁に記載のシールリングをクランプで止めて密封するものに適用したとしても、クランプの取付、取はずし、さらには外蓋の開閉等、自動化には複雑で、歩留りが悪い。

などの欠点がある。

本発明の目的は、鏡面は勿論のこと溝、穴、多孔質を形成される基板に付着・含浸する様々な汚染物質を洗浄可能とし、該基板を洗浄槽から手を触れることなく、自動制御して出入れ可能な手段を備えた洗浄方法及び洗浄システムを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明では、

- (a)、蓋が槽内に導入されるガスの圧力により密封され、大気解放してから該槽内側に開閉制御される自動操作機構を備えた洗浄槽内に、基板を装着し、

(b)、該洗浄槽内で該基板と超臨界ガスとを接触させ、

(c)、基板と接触して洗浄槽から排出される該ガスを減圧し、分離槽内で洗浄水と接触させてガス中の汚染成分を除去し、

(d)、該分離槽から排出するガスから水分を除去した後、液化し、その液化ガスを超臨界ガス状態に昇圧及び昇温し、該洗浄槽あるいは該洗浄槽を迂回する系路に再循環し、

(e)、前記bによって、超臨界ガスと接触した基板は、該洗浄槽を大気圧に戻して、基板を自動操作により取出す、

ことによる基板の超臨界ガスによる洗浄方法としたものである。

また、上記他の目的を達成するために、本発明では、

- (a)、槽内に導入されるガス又は別に外部から導入されるガスで密封され、大気開放してから自動開閉する機構を備えた内蓋を1個以上有する洗浄槽と

(b)、該洗浄槽に、槽内の内蓋を自動開閉して基板を装脱着させる手段と、

(c) 該洗浄槽内で、超臨界ガスと基板を接触させる手段と、

(d)、該洗浄槽から排出される汚染成分を含有したガスを、減圧して洗浄水と接触させる分離槽と、

(e) 該分離槽から排出されるガスを乾燥する手段と、該乾燥したガスを液化し、超臨界ガス状態に昇圧及び昇温する手段と、

(f) 得られた超臨界ガスを洗浄槽に供給するかあるいは該洗浄槽を迂回する再循環系路、とを有する基板の超臨界ガスによる洗浄システムとしたものである。

上記において、超臨界ガスには、基板に付着・含浸する汚染物質を溶解し、且つ該超臨界ガスと相互溶解性を有する有機溶媒、酸又はアルカリから選ばれた第三成分あるいは水又は水蒸気を添加することができる。

次に、本発明を詳細に説明する。

(1) 超臨界ガスは、液体に近い密度にも拘らず、その粘度はガスに近く小さいから、微細な溝、穴によく侵入し、内壁と接触する。また、多孔質の物体にもよく浸透し、その接触により洗浄できる。ここで、超臨界ガスは、臨界温度以上、且つ、臨界圧力以上の状態にあるものをいい、エチレン ( $C_2H_4$ )、メタン ( $CH_4$ )、エタノール、 $NH_3$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ など、有機及び無機化合物など数多くあげられるが、化学的に安定で、安全な $CO_2$ が好適である。

(2) 次に、基板に付着する汚染物質によっては、超臨界ガスが基板界面と完全に接触あるいは浸透することを妨げる。このために、該超臨界ガスと相互溶解性の高い、有機溶媒、酸、アルカリなどを第三成分として少量添加して混合することにより、基板界面における親和性を高め、該汚染物質の抽出を促進させる。

この第三成分としては、該有機溶媒では、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系が挙げられる。例えば、ヘ

キサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒は、超臨界炭酸ガスによく溶解し、ジクロルメタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒は攪拌するとよく溶解し、エタノールなどのアルコール系溶媒は、無水のものは溶解し、アセトン等のケトン系溶媒は超臨界炭酸ガス中に完全に溶解する。

また、酸又はアルカリとしては、 $HCl$ 、 $HF$ 、 $NH_3$ などが好適であり、水 ( $H_2O$ )も、超臨界炭酸ガスと接触することにより、該ガスに容易に溶解することが可能である。

従って、基板に付着・含浸する汚染物質に応じて、上記した第三成分を選び、順次に、清浄な超臨界炭酸ガス中に添加して、洗浄槽内で基板と接触させることにより、選択的に汚染物質を抽出することができる。例えば、超臨界炭酸ガスは、単独で油脂などを容易に抽出し、上記した有機溶媒を添加した場合は、他の有機物をよく抽出する。また、重金属などは、 $HCl$ などの添加によって、容易に除去

でき、更に、 $Si$ 基板に発生する自然酸化膜 ( $SiO_2$ )は、少量の $HF$ を添加することにより除去できる。従って、まず超臨界ガスあるいは有機溶媒を添加した該ガスを、基板と接触させ、次いで酸などを添加した該ガスを基板と接触させ、次いで、 $H_2O$ を添加した該ガスを同様に接触させ、最終的に $H_2O$ の添加を中止し、超臨界ガスのみで基板と接触させるように、洗浄槽に導入する該ガスを基板と順次接触させるように制御することによって、基板の汚染物質を完全に除去し、添加した薬液、さらには水分のない好適な洗浄が実施でき、乾燥状態の基板が得られる。

(3) 洗浄槽から排出される該ガスは、前記したように、基板の汚染物質を抽出し、さらに、前記第三成分を含有する。従って、該ガスを圧力調整弁を介して、分離槽内に減圧して導入し、該ガスを少なくとも、臨界点以下の圧力及び温度にして密度を下げる。そして、ガス(超臨界状態でない)中の溶解分を液又は

固体として析出させると同時に、該分離槽内に仕込んだ水と接触させて該ガスを回収する。また、水のみでは反応しない成分を含有するガスの場合は、該水の中に、そのガス成分と反応するイオンを溶解しておき、いわゆるイオン水との接触によって、塩などを生成して沈殿除去し、使用する超臨界ガス成分のみに清浄化する。

(4) 該分離槽で清浄化したガスは、水分を含まから、次に乾燥剤でその水分を除去し、該ガスを冷却して液化し、液送ポンプで液化ガスを圧送し、加熱器で昇温して、そのガスの臨界点以上に圧力及び温度を保ってから、該洗浄槽に、清浄な超臨界ガスを系路から戻し、前記した第三成分の添加あるいは、無添加を制御して洗浄する。

ここで、ガス中からの水分除去は、冷媒で間接的に冷却し、該ガス中の水分を凝結して分離除去するものであってもよい。

(5) 洗浄槽は、基板を収納し洗浄室を形成する

容器とその容器に超臨界ガスを導入する入口管と該ガスを排出する出口管とから構成し、その一端に、内蓋を設け、該洗浄槽に導入される該ガスの圧力によって内圧をかけて外部と密封する。そして、洗浄作業が終了した時に、該洗浄槽を密閉すなわち、入口管、出口管を閉じて、槽内の該ガスを大気解放してから、該内蓋に直結した軸を電動装置等で作動して開閉し、洗浄槽の外部に配置したハイドリング装置で、手を触れることなく、基板の出入れを実施する。

また、該洗浄室と連結し、2枚の内蓋を構成する自動開閉部を設けることができる。すなわち、一方を該洗浄室を形成する容器側に内蓋を設け、他方に、外部と隔絶する内蓋を配置した内蓋を設けた容器であって、該内蓋には電動による軸を取付け、洗浄時に、該容器に $N_2$ 、 $CO_2$ 、加圧された空気等の不活性ガスを導入し、その圧力でそれぞれの内蓋に内圧をかけ、洗浄室を有する容器側及び外部（大

気側）とのシールをボルトなしに連成する。また、洗浄後にあっては、前記した如く、洗浄室を有する容器及び内蓋を有する容器を順次到大気解放して、内蓋を自動開閉し、前記した通り、基板の出入れをすればよい。

(6) 次に、該洗浄槽は、基板をカセットに収納して槽内に搬入することにより、数十枚の基板を洗浄することも可能であるが、基板が大口径の場合、1枚毎に洗浄する場合も要求される。その時は、該洗浄槽に基板を1枚収納できる槽寸法とし、その洗浄槽を系統中に並列に配設して、前記した超臨界ガス及び第三成分添加による洗浄操作と基板の出入れ操作とを交互にあるいは順次に切換えて実施する。

(7) 前記した第三成分の超臨界ガスへの添加は、その成分を添加する注入槽、前記した洗浄槽、分離槽及び配管、弁、継手類の内面が、特に、 $HF$ 、 $HCl$ 等酸の添加などで腐食し、装置からの発塵原因になりかねないので、前記内面をそれらの腐食に耐る部材で被膜する。該部材

は、少なくとも $HF$ 、 $HCl$ 等に耐えるものがよく、 $Au$ 、 $Pt$ のメッキ又は蒸着加工、フッ化樹脂などをコーティング加工したものが好適である。

上記した自動開閉可能な洗浄槽、循環するガスの清浄化が可能な分離槽、ガス中の水分を除去する分離槽、第三成分を添加する注入槽を一巡する循環系を配備し、前記した手段を自動制御して洗浄し、清浄で、しかも、乾燥状態の基板を得ることができる。

#### 〔作用〕

第一に、超臨界ガスの粘度が小さいことは、狭い部分への侵入がし易いことを示し、該ガスの密度が大きいことは、基板に付着・含浸する汚染物質のガスへの溶解性が高いことを示し、特に、超臨界炭酸ガスでは、油脂をよく抽出する。また、第三成分の添加は、その成分を選ぶことによって、有機質、無機質の汚染物質の超臨界ガスへの溶解作用を促進して基板の汚染物質を抽出除去する。

次に、 $H_2O$ を添加した該ガスは、前記した第三成分が基板に残留したとしても、その基板と接触して、その残留物を除去する作用をする。すなわち、 $H_2O$ に溶解する第三成分を選び、その添加を止めた時点から、 $H_2O$ の添加に切換えれば、前の成分は残らないことになる。例えば、 $H_2O$ により溶解するものとしては、 $HF$ 、 $HCl$ など数多く挙げられる。ここで、 $H_2O$ として超純水を使用することが好適であり、最終的に、超臨界ガスのみで洗浄することにより、その $H_2O$ をも該ガス中に抽出し、基板表面は勿論のこと細部にわたり、乾燥状態にできる。

第二に、上記した洗浄作用は、汚染物質及び添加した第三成分を含有する超臨界ガスをもたらすが、該ガスは、ガスの密度を小さくすることにより溶解作用が小さくなり、その分、上記した含有成分を液状及び固体状に析出する。従って、減圧された分離槽で、これらの成分を回収し、循環するガスを清浄化できる。さらに、分離槽に仕込まれた水は、それらを捕捉する。

また、該ガス中のかゝる成分が水に溶解しにくい場合であっても、その成分と反応し易いものを水に溶しておき、そのイオン水と接触させることにより、塩類などにして落すことができる。

例えば、前記したHF添加では、Si基板の自然酸化膜 $\text{SiO}_2$ と反応して、 $\text{SiF}_4$ ガスとして超臨界ガス中に含有され、分離槽で減圧され、例えば、水中に $\text{Ca}^{2+}$ イオンを存在させれば、 $\text{CaF}_2$ 塩として析出させることができる。ここで、分離槽における圧力は、循環するガスの臨界点以下がよい。炭酸ガスは、臨界圧力 $73\text{ atm}$ 、臨界温度 $31^\circ\text{C}$ であり、それ以下に保てば、該分離槽内の水温上昇もなく、水の蒸発も防止できる。

第三に、分離槽から排出するガスと水分除去槽に仕込まれる乾燥剤との接触、あるいは、冷媒による間接冷却は、該ガスの湿分を除去する作用をもち、さらに、循環ガス中への汚染を防止する。また、該ガスを液化する際に、液化器における水分の固着を防止することができる。

第四に、洗浄槽は、ボルト締付によらず、該

ガス又は、外部より導入されるガスの圧力によってシールする内蓋を有しているから、内部のガスを放出するだけで、自動的に開閉でき、さらに、基板を人手によらず、出入れを操作することができる。また、前記した如く、構成される部材の内面は、耐食被膜を施工することにより、装置からの発塵を防止し、人手及び装置による再汚染を防止できる。また、自動開閉、自動出入れ操作によって、システム全体の自動制御を可能とし、洗浄時間を短縮できる。

第五に、該洗浄槽の他の例、すなわち、内蓋を2枚構成するものでは、該超臨界ガスの流れる容積を少なくできるから、そのガス量を削減すると同時に、第三成分の添加量を少なくでき、薬剤の使用量を益々削減することができる。

第六に、該洗浄槽を系統中に複数個配置するものにおいては、一方の洗浄槽を密閉し、大気開放して、基板の出入れ工程中に、他方の洗浄槽を動作することができるから、洗浄時間の短縮とともに、処理すべき基板の数量を増すこと

ができ、歩留りを向上することができる。

このように、比較的に高圧な超臨界ガスを使用しても、自動制御されたシステムで基板を洗浄でき、清浄で且つ、再汚染の生じない洗浄作業を達成できるものである。

#### 〔実施例〕

以下、本発明による実施例を図面により説明するが、本発明はこれに限定されない。

#### 実施例1

第1図は、本発明の1実施例を示す系統図である。洗浄対象である基板Aを収納する洗浄槽1、洗浄水を貯留する分離槽2、乾燥剤を充填した水分除去槽3、ガスを冷却（冷媒系は省略）して該ガスを液体とする液化器4、その液化ガスを圧送する液送ポンプ5、該ポンプで昇圧した液化ガスを昇温して臨界温度以上にする加熱器6及び該液化器4の手前にフィルター11、該洗浄槽1の手前にフィルター12を配設し、洗浄槽1の下流を開閉する弁31を介在する系30と圧力調整弁9を連結し、その弁9は、系

91により、該分離槽内の水中に吹出すように連結する。そして、ガスを系50によって分離槽2から抜き出し、上記、水分除去槽3から、加熱器6まで順次に連結し、超臨界ガス状態で系60から、弁21、フィルター12を通して、洗浄槽1に連結して構成し、これらを一巡する再循環系を形成する。

また、系60は、系70a、系70bに分岐し、それぞれ、第三成分を添加する注入槽7a、7bを設け、それぞれ、該成分を注入槽に導入する系71、72を有する。この系71、系72は、それぞれ圧送ポンプを備え、それによって該成分を該槽7a、7bに少量導入すればよい。そして、該注入槽前後の弁を開けて、超臨界ガスと接触して、該添加成分を含有する該ガスを、洗浄槽1へ系20から順次に導入する。また、系60は、該洗浄槽1を迂回する系80を有する。系80は、系30に連結し、弁61あるいは弁21、弁31を閉じて、弁81を開けることによって、該洗浄槽を迂回することが



で「きる」。

系40は、系30に連結し、洗浄槽前後に設けた弁21、31を閉じた時に、該系40に設けた開閉弁を開けて、該槽内を大気開放するものである。該系40は、直接、洗浄槽1に連結してもよい。系55は、洗浄に使用する原料ガスを装置内に供給するものであって制御弁10を介在させ、系50に連結する。該制御弁10は、装置内にガスを充填させると共に、前記洗浄槽1を大気開放した場合、系内のガス量が減少するため、圧力調整弁9の上流側の圧力、又は該弁9の下流側の液化ガスあるいはガスの圧力が所定値に戻るまで原料ガスを補充する。該圧力調整弁9は、該上流側の圧力を所定の超臨界圧力に維持するように開度調節するから、加熱器6とにより、洗浄槽1を昇圧し圧力及び温度を臨界点以上に保持することができる。

次に、分離槽2は、洗浄水を導入する系92と系91から流入するガスとの接触により、該ガス中の汚染物質あるいは、添加する第三成分

を水中に捕捉した該洗浄水を放出する系93を有する。該洗浄水は、使用する第三成分などによっては、それと反応するイオン等を洗浄水に注入し、該分離槽2で、連続して通水するか、あるいは、槽内に貯留し、断続して給排水を繰返してもよい。そして、洗浄槽1と対峙して、基板のハンドリング装置8を配置し、洗浄前及び洗浄後の基板と出入れする。

次に、第2図及び第3図は、本発明による洗浄槽1の具体例を示す。該洗浄槽1は、容器100に、入口管101、出口管102、軸104と連結する内蓋103で構成し、軸104は電動装置105に連結し、自動開閉する。そして、入口管101からガスを導入した時に閉じられている内蓋103に内圧がかゝってシールされる。当然のことながら、該内蓋はシール材が取付けられ、容器100の開口される弁座の周上でシールされる。

また、第4図は、洗浄室Bの内容積を小さくし、ガスの消費を少なくできる該洗浄槽構造を

示す。容器100a、100bに区切って、該容器100aは入口管101、出口管102を連結して洗浄室Bを形成する。他の容器100bは、軸104a、104bに連結する内蓋103a、103bで構成し、一方の内蓋103aは、外部とのシールを行い、他方の内蓋103bは該洗浄室B側をシールして連絡を断つ。そして、洗浄時には、該内蓋を閉じて、導入管110から不活性ガス、例えば、 $N_2$ 、空気等で内圧を保持し、該入口管101から洗浄用のガスを、洗浄室Bにのみ通することができる。また、洗浄後の基板は、洗浄室Bを大気圧に開閉してから、排出管111によって、容器100b内の不活性ガスを排出し、大気圧状態にしてから、それぞれの軸に連結する電動装置により該内蓋を交互に開閉し、基板を出し入れすればよい。

次に本発明による動作を説明する。第5図は、第1図で示した系統に従って、洗浄槽1の操作工程を示したものである。㊦は基板を洗浄槽内に装着する工程であり、基板をハンドリング装

置で搬入し取付後、洗浄槽の内蓋を閉じる。㊦は、洗浄槽にガスを導入する昇圧工程であり、該槽内を超臨界状態にする。㊦は、洗浄工程であって、第1図の系統で示すように、系60、系70a、系70bを系中の弁を切換えることによって、該洗浄槽内の基板と接触させるガスの性状を変える。

すなわち、第7図に示すように、注入槽7aで第三成分と超臨界ガスを接触して添加した該ガスを洗浄槽に導入し、次に注入槽7aを閉じて、注入槽7bで同様に純水添加の該ガスを洗浄槽に導入し、次に注入槽7bも閉じて、系60で超臨界ガスのみを洗浄槽に導入する。そして、これら接触時間をそれぞれ制御して洗浄する。次に、洗浄工程が終了してから、㊦の減圧工程に移る。㊦では、該洗浄槽前後の弁21、31を閉じて、系40から洗浄槽のガスを抜き取り、大気圧にする。そして、次に、㊦の基板の取出工程に入る。ここでは、大気圧にした洗浄槽を開け、外部に設けたハンドリング装置で、

基板に手を触れることなく、洗浄した基板を取り出す。そして、再び④に戻り、洗浄を繰返すことができる。

ここで、第6図は、かかる循環系に、上記した洗浄槽を複数個配備したもので、系60、系30を前後して並列に設ける。そして、第1の槽の減圧工程④の時に、第2の槽の昇圧工程⑤を開始するように制御する。順次に該槽を切換えることによって洗浄作業の稼働率を向上させる効果がある。

以上のように、自動開閉可能な洗浄槽と各系統に介在させた開閉弁、調整弁を制御することにより、完全自動化された洗浄システムになり、清浄で且つ、乾燥状態の基板を迅速に得ることができるものである。

#### 〔発明の効果〕

本発明によって、次に列記する効果がある。

- (1) 比較的高圧な超臨界ガスを使用する洗浄槽の蓋をボルトなしにシールでき、自動開閉によって、基板の出入れを自動操作できる。そ

の結果、洗浄時間、洗浄処理量とも大巾に改善できる。

- (2) 超臨界ガス中に添加する薬剤は少量でよいから、その使用量を大巾に削減できる。
- (3) 装置内面からの発塵防止、使用ガス中の汚染防止、さらに、人手による操作を完全になくすることができるから、再汚染がなく、清浄な基板を得ることができる。
- (4) 超臨界ガス中に添加した薬剤が基板上に残っても、 $H_2O$  又は水蒸気を添加した該ガスにより除去でき、さらに、その水分を除去することによって乾燥状態の基板を得ることができる。

以上のうよに、本発明によって、完全自動化された洗浄方法と洗浄システムを提供できる。また、本発明は、半導体、ディスク等の製造で取扱われる基板を洗浄する手段を中心に述べたが、本発明の主旨は、板状の物体のみならず、他の形状の物体に合せた洗浄槽の形状及び内蓋形状を変えるだけで、自動開閉操作、出入れ操作は

可能であり、かかる洗浄にも適用できるものである。

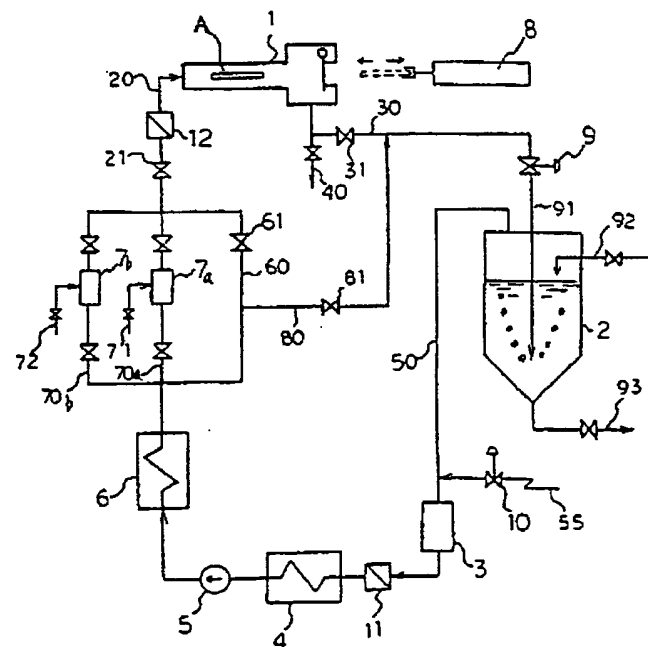
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の1実施例を説明する系統図、第2図及び第3図は、本発明による洗浄槽の構造図で、第3図は、第2図のI—I断面の構造図であり、第4図は、該洗浄槽の変形例を示す断面構造図、第5図は、本発明による該洗浄槽の動作を説明する概念図、第6図は、該洗浄槽を複数個配置による同様の概念図、第7図は、本発明の洗浄工程の一例を示す概念図である。

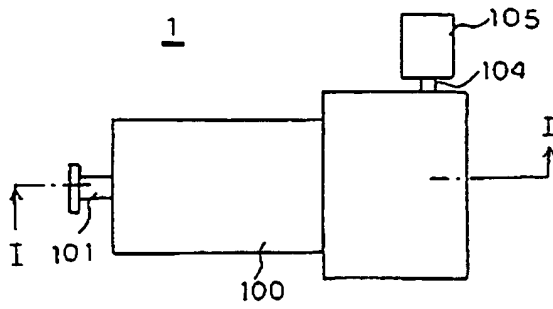
1；洗浄槽、2；分離槽、3；水分除去槽、7a、7b；注入槽、8；ハンドリング装置、11、12；フィルター、9；圧力調整弁、103；内蓋、104；軸、100；容器、101；入口管、102；出口管、105；電動装置

図面の浄書(内容に変更なし)

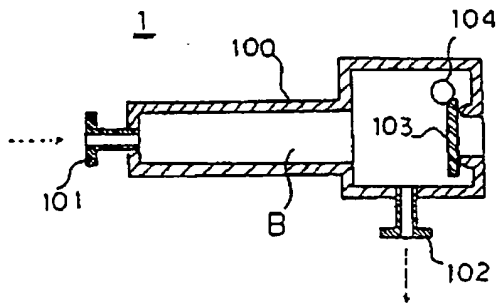
第1図



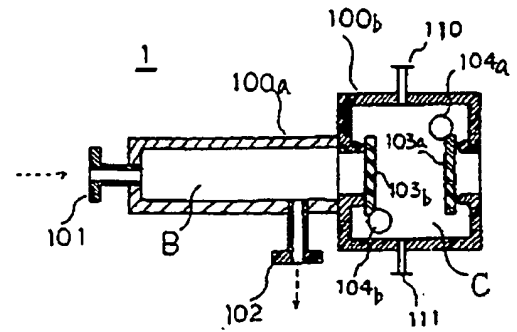
第2図



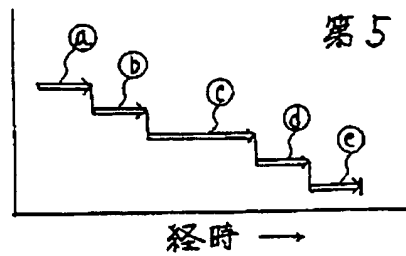
第3図



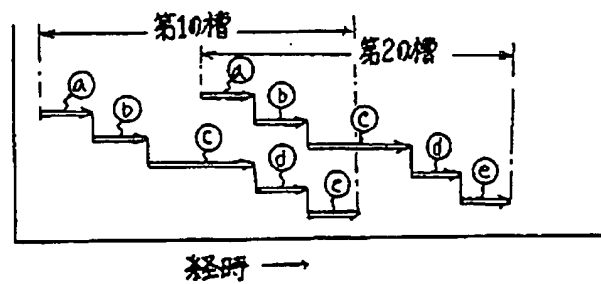
第4図



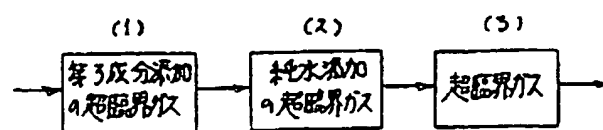
第5図



第6図



第7図



第1頁の続き

②発明者 古江 俊樹 広島県呉市宝町6番9号 パプコック日立株式会社呉工場  
内

手続補正書 (方式)

平成2年9月10日

特許庁長官 補 松 敏 殿

1. 事件の表示 平成2年特許願第118780号  
2. 発明の名称 基板の超臨界ガスによる洗浄方法  
及び洗浄システム

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
名 称 (510) 株式会社 日立 製作 所  
代表者 三 田 勝 茂  
(ほか1名)

## 4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋3丁目15番8号  
西新橋中央ビル302号 電話(437)3467  
氏 名 弁理士(7850) 中 本 宏  
(ほか1名)

## 5. 補正命令の日付

平成2年8月13日(発送日:平成2年8月28日)

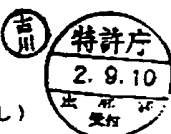
## 6. 補正の対象

(1) 図面(全図)

方式  
審査

## 7. 補正の内容

(1) 別紙のとおり(内容に変更なし)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**